

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Beitrag zur Kenntnis der Reaktionsenergie bei der
Vereinigung von Jod und Wasserstoff**

Gottlob, Harry

1906

§10. Absorption der Dämpfe von Jod und Jodwasserstoff und Bestimmung
der Mengen

[urn:nbn:de:bsz:31-276016](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-276016)

klein waren, ergab sich auch nach Versuchen, bei denen gegen 30 l Meßgas durchgeleitet worden waren, keine nennenswerte Änderung der Konzentration selbst bei den höchstnormalen angewendeten Säuren.

Als Meßgas war der chemisch indifferente Stickstoff gewählt worden. Dolezalek und Bodenstein u. Geiger hatten Knallgas verwendet, das sie in einem kleinem wägbaren Voltameter erzeugten und dadurch war es ihnen möglich, die Menge des durchgeleiteten Gases auf einfache Weise zu kontrollieren. Leider war ein gleiches Verfahren bei vorliegender Arbeit nicht möglich, da wie schon angeführt, Sauerstoff momentan auf Jodwasserstoffsäure einwirkt. Kohlensäure durchzuleiten ging nicht an, da die Absorptions-Vorlage zum Aufsaugen des Jodwasserstoff-Dampfes Kalilauge enthielt und lästige Bikarbonat-Bildung eingetreten wäre. Wasserstoff schien nicht rätlich, da es nicht sicher war, ob er nicht bei längerer Einwirkung auf die jodhaltige Säure reduzierend wirken könne. So blieb also nur Stickstoff.

§ 10. Absorption der Dämpfe von Jod und Jodwasserstoff und Bestimmung der Mengen.

Reine Jodwasserstoffsäure gibt an durchstreichenden Stickstoff nur Jodwasserstoff- und Wasserdampf ab, von denen der letztere für unsere Zwecke belanglos ist, da er in die Gleichung für die Reaktionsenergie der Jodwasserstoffbildung nicht eingeht.

Es handelt sich also in diesem Falle nur um die Auffangung und Bestimmung des Jodwasserstoffdampfes. Zu dem Ende wurde die Vorlage mit einer bekannten Menge titrierten Alkalis beschickt. Es zeigte sich bald, daß auch die stärksten benutzten Jodwasserstoffsäuren, die etwas 6,5fach normal waren, so geringe Dampfdrucke hatten, daß keine stärkere Lauge als $\frac{1}{100}$ normal verwendet werden durfte, wenn die in der Versuchszeit aufgefangenen Mengen gut bestimmbar sein sollten. Eine Zeitlang war ich zweifelhaft, ob es nicht im Interesse der Genauigkeit empfehlenswert sei, mit $\frac{1}{1000}$ Normallösungen zu arbeiten, deren acidimetrische Verwendung von Mylius und Förster¹⁾ eingehend geschildert worden ist. Nach einer Reihe von Ver-

¹⁾ Fresenius. Ztschr. f. anal. Chemie XXXI. 248 (1892).

suchen, welche der Haltbarkeit solcher Lösungen, der Genauigkeit ihrer Bestimmung und der Empfindlichkeit des Umschlagens am Neutralitätspunkte gewidmet waren, erschien es indessen rätlicher, die $\frac{1}{100}$ normalen Lösungen zu bevorzugen.

Von Indikatoren war bei der Benützung von $\frac{1}{100}$ normalen Lösungen nur Phenolphthalein empfindlich genug. Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration, bei welcher Phenolphthalein umschlägt, ist von Salessky¹⁾, von Fels²⁾, von Friedenthal³⁾ und von Salm⁴⁾ bestimmt worden. In Übereinstimmung mit deren Angaben fand ich, daß 0,1 ccm $\frac{1}{100}$ normaler Natronlauge bei weitem genügt, um 100 ccm reinen Wassers, die mit einigen Tropfen 1%iger Phenolphthalein-Lösung versetzt sind, in einer weißen Porzellanschale deutlich zu röten. Die Empfindlichkeit des Indikators war danach für den Zweck der Untersuchungen durchaus genügend. Mannigfaltige Schwierigkeiten bereitete aber der Einfluß der Luftkohlenensäure.

Es ist überraschend schwer, die letzten Anteile gelöster Kohlenensäure durch Kochen aus dem Wasser zu entfernen. Und man muß einen erheblichen Anteil des Wassers abdampfen, ehe man sicher sein kann, daß der zurückgebliebene Teil von Kohlenensäure frei ist. Der Einfluß der Kohlenensäure zeigt sich gelegentlich in recht interessanter Art. Man ist gewohnt, beim Titrieren einer alkalischen Lösung mit Säure zunächst in der Kälte die Phenolphthalein-Färbung verschwinden zu sehen, und dann in der Siedehitze ihr erneutes Auftreten zu beobachten, wenn die Kohlenensäure bei der Koch-Temperatur weggeht. Aber die Wirkung der Kohlenensäure auf den Indikator kann auch die umgekehrte Folge der Erscheinungen bedingen, wenn man mit sehr verdünnten Lösungen arbeitet. Titriert man eine äußerst verdünnte Säure-Lösung mit kohlenensäurehaltigem $\frac{1}{100}$ normalem Alkali bis zum Eintreten der Rotfärbung und erhitzt darnach zum Kochen, so findet nicht selten eine Entfärbung der Lösung statt. Die Ursache ist darin zu suchen, daß beim Erhitzen die Kohlenensäure stärker dissoziiert und durch die Wasserstoff-Ionen, welche sie

1) Ztschr. für Elektrochemie. Bd. X. 201.

2) ibidem. 212.

3) ibidem. 113.

4) ibidem. 344.

abspaltet, die OH' Jonen vernichtet, die das Phenolphthalein röten. Kocht man eine solche Lösung lange genug in einer Porzellanschale, sodaß die Kohlensäure ausgetrieben wird, so wird sie wieder rot. Ich habe vermutet, daß die Porzellanschale bei längerer Einwirkung Alkali abgeben könne, mich aber überzeugt, daß bei andauerndem Kochen reinen Wassers in einer Porzellanschale keine durch Phenolphthalein nachweisbare Menge aus den von mir benützten Berliner Porzellanschalen in Lösung trat. Auch sei angeführt, daß alle Glasgefäße, die zur Bestimmung dienten, auf das andauerndste ausgedämpft wurden, und eine Abgabe von Alkali während der Versuche ausgeschlossen war.

Eine Reihe von Bestimmungen gingen durch den Umstand verloren, daß die Kohlensäure des frisch destillierten Wassers anfänglich als vernachlässigenswert betrachtet wurde. Später erkannte ich, daß für die Bereitung der $\frac{1}{100}$ normalen Lösungen, für die Beschickung der Vorlage und für deren Ausspülen nur Wasser verwendbar war, das unmittelbar vor der Benützung lange Zeit im kohlenstofffreien Luftstrom ausgekocht und darin erkaltet war.

Die den Dampf des Jodwasserstoffs aufnehmende Vorlage wurde beschickt mit 110 ccm Wasser und je nach Umständen 3—10 ccm $\frac{1}{10}$ normaler Natronlauge. Das Alkali war auf chemisch reine Soda als Urschubstanz gestellt und sein Titer auf einem Umwege gegen Kaliumbichromat kontrolliert worden. Es war nämlich mit Hilfe bekannter Mengen reinsten Bichromates eine äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt, durch diese eine Natriumthiosulfat-Lösung eingestellt worden, und mittels dieser Natriumthiosulfat-Lösung der Titer einer Salzsäure auf jodometrischem Wege ermittelt worden, indem abgemessene Volumina der Salzsäure zu einer Lösung von Kaliumjodat und Kaliumjodid gegeben und das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat bestimmt wurde. Dieselbe Salzsäure wurde wie erwähnt auf chemisch reine Soda eingestellt. Das beschriebene Vorgehen wurde gewählt, um bei der Bestimmung der Dampfdrucke jodhaltiger Jodwasserstoffsäuren die übergeführten Mengen von Joddampf und Jodwasserstoffdampf mit einander entsprechenden Maßflüssigkeiten jodometrisch und acidimetrisch zu finden.

Daß die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit aus dem Glase kein Alkali aufnahm, durfte als sicher gelten, da die Vorlage nicht nur ausgedämpft, sondern überdies auch monatelang ausgewässert war.

Daß aller eintretende Jodwasserstoffdampf in der Vorlage absorbiert wurde, ging, wie schon früher erwähnt, aus der Beobachtung hervor, daß ein hinter der Vorlage befindliches Fläschchen, das mit einer Lösung von 1 Tropfen $\frac{1}{100}$ Alkali in Wasser beschickt und dessen Inhalt durch Phenolphthalein eben gerötet war, während der ganzen Dauer des Versuches seine Farbe nicht änderte.

Schließlich ist darauf hinzuweisen, das der Gasweg von der Jodwasserstoffsäure bis in die Vorlage hinein unter dem Spiegel des Thermostaten-Wassers lag, sodaß an keiner Stelle desselben Abkühlung und Kondensation Jodwasserstoff enthaltenden Wassers eintreten konnte. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf den Umstand gerichtet, daß ein in diesem Wege befindliches Wassertröpfchen erhebliche Fehler bedingen konnte, indem es den Jodwasserstoff wegging. Es wurde deshalb dafür Sorge getragen, daß die Wände der Schlange bis an ihr Ende durch Neigen mit der die Schlange erfüllenden Säuren vollständig benetzt waren, während andererseits die Vorlage von ihrem Eingange her nach beendetem Versuch ausgespült und somit etwa an ihrem Eingange haftende jodwasserstoffhaltige Tröpfchen mit ihrem Inhalt vereinigt wurden.

Nach Beendigung des Versuches wurde die Vorlage mit kohlenstoffsaurem Wasser nachgespült, zuerst kalt, dann heiß mit Phenolphthalein als Indikator titriert, und die Neutralisation nicht früher als erreicht angesehen, bis bei andauerndem Kochen die Rotfärbung nicht mehr auftrat. Zu dieser Titration wurde $\frac{1}{100}$ normale Säure verwendet, die aus der $\frac{1}{10}$ normalen Salzsäure, deren zuvor gedacht wurde, durch Verdünnen mit kohlenstoffsaurem Wasser bereitet wurde. Es ward nicht nur der Titer der $\frac{1}{10}$ normalen Säure mit dem der $\frac{1}{10}$ normalen Lauge, wie zuvor erwähnt, verglichen, sondern es wurden auch blinde Versuche in der Art gemacht, daß einige ccm der $\frac{1}{10}$ normalen Lauge zu 110 ccm Wasser gegeben und mit der im Verhältnis 1 : 10 verdünnten Säure unter Benützung von

Phenolphthalein als Indikator in derselben Art, wie die in der Vorlage befindlichen Proben titriert wurden. Nach Überwindung anfänglicher Schwierigkeiten gelang es, bei diesem Vorgehen genau dasselbe Verhältnis zwischen Säure und Alkali zu finden, das die $\frac{1}{10}$ normalen Ausgangslösungen erwiesen, sodaß kein Fehler durch die Dazwischenkunft von Kohlensäure aus Luft und Wasser entstand. Auf diese Weise ließen sich die kleinen Dampfdrucke des Jodwasserstoffs über der reinen Jodwasserstoffsäure befriedigend finden.

Größere Schwierigkeiten bereitete anfänglich die Bestimmung des Jodes und Jodwasserstoffes über den jodhaltigen Jodwasserstoffsäuren.

Es wurde nämlich versucht, den Joddampf und den Jodwasserstoffdampf zusammen durch verdünntes Alkali aus dem Gasstrom herauszunehmen und die durch Bildung von Natriumjodid und Natriumjodat eintretende Verminderung der Acidität zu ermitteln. Wurde andererseits in einem parallelen Versuche der Joddampf mit Jodkaliumlösung aus dem Gasstrom herausgenommen und seine Menge durch Thiosulfattitration bestimmt, so konnte aus der Differenz die Menge des Jodwasserstoffdampfes berechnet werden. Wurde schließlich eine direkte Bestimmung des Jodwasserstoff-Partialdruckes in jodfreier Jodwasserstoffsäure ausgeführt, indem der Jodwasserstoffdampf durch vorgelegtes Alkali aufgefangen wurde, so ließ sich weiter kontrollieren, ob eine merkliche Abnahme des Jodwasserstoffdampfdruckes durch den Jodzusatz veranlaßt worden war. Eine solche erhebliche Abnahme darf nicht stattfinden, wenn die jodhaltige Jodwasserstoffsäure für die beabsichtigte elektrische Messung brauchbar sein soll, denn die auf Seite 17 angegebene elektrische Kette liefert nur dann einen glatten Wert für die Reaktions-Energie der Jodwasserstoffbildung aus Jod und Wasserstoff, wenn lediglich der Dampfdruck von Jod und der von Wasserstoff auf beiden Seiten verschieden, der von Jodwasserstoff aber auf beiden Seiten übereinstimmend ist. Das beschriebene Vorgehen stieß nun auf die Schwierigkeit, daß zwar das übergehende Jod in Jodkaliumlösung vollständig aufgefangen und mit Thiosulfat scharf bestimmt werden konnte, daß aber bei Benützung von verdünnter Natronlauge in der Vorlage und ge-

meinsamer Auffangung von Jod und Jodwasserstoff die Titration mit Säure nicht die volle erforderliche Genauigkeit erreichte. Der Grund ist leicht zu verstehen. Wenn man zu einer alkalischen Lösung von Jodid und Jodat auch nur einen kleinen Überschuß von Säure hinzufügt, so muß man fürchten, daß Jod in Freiheit gesetzt wird und in der Hitze sich verflüchtigt. Wenn man aber die Titration abbricht, nachdem man eben die Entfärbung der mit Phenolphthalein geröteten Lösung bewirkt hat, so wird man noch Kohlensäure in der Lösung vermuten und einen zu niedrigen Säureverbrauch gewärtigen müssen. Bei der Bestimmung der Dampfdrucke des Jods und Jodwasserstoffes bei der konzentriertesten der von mir verwendeten Jodwasserstoffsäuren, habe ich dieses Verfahren benützt und mich besonders bemüht, brauchbare Zahlen zu erhalten, indem ich die Kohlensäure überall fernhielt. Ich verwendete bei der Herstellung der $\frac{1}{100}$ normalen aus der $\frac{1}{10}$ normalen Lauge kohlenstoffsaurefreies Wasser, reinigte den Stickstoff nach dem Überführen über glühendes Kupfer und vor dem Einleiten in die Jodwasserstoffsäure durch Kalilauge und spülte die Vorlage mit kohlenstoffsaurefreiem Wasser aus. Schließlich habe ich beim Titrieren die Vorsicht angewendet, zunächst soviel Säure zuzugeben, daß die Phenolphthalein-Färbung dicht vor dem Verschwinden war, danach stark einzuengen und nunmehr erst bis zum Umschlag des Phenolphthaleins auszutitrieren. Trotzdem war das Ergebnis unbefriedigend, da eine zureichende Befreiung von der Kohlensäure offenbar nicht gelungen war; denn als ich aus dem Ergebnis dieser Titration die durch den Joddampf und den Jodwasserstoffdampf gemeinsam hervorgerufene Abnahme der Acidität berechnete, und den auf das Jod entfallenden Anteil auf Grund gesonderter Bestimmung des Joddampfdruckes abzog, ergab sich ein Jodwasserstoffdampfdruck, welcher etwas größer war als der Jodwasserstoffdampfdruck der reinen jodfreien Jodwasserstoffsäure. Es kann aber kein Zweifel sein, daß der Zusatz von Jod den Jodwasserstoffdampfdruck nicht nur nicht erhöht, sondern erniedrigt. Ich hatte also etwas Kohlensäure als Jodwasserstoff mitbestimmt.

In dem Falle der 6,5fach normalen Jodwasserstoffsäure war es nicht notwendig, eine besondere Bestätigung dafür bei-

zubringen, daß die angewandten Jodzusatze den Jodwasserstoffdampfdruck nicht wesentlich änderten. Denn es wurde im Maximum ein Äquivalent Jod zum Liter der Lösung gesetzt. Nun kann im ungünstigsten Falle angenommen werden, daß dieses Äquivalent Jod ein halbes Äquivalent Jod-Wasserstoff in die Verbindung J_2H überführt und daß der Jodwasserstoffdruck über dieser komplexen Säure verschwindend klein ist. Dann würde der Zusatz von einem Äquivalent Jod zum Liter der 6,5fach normalen Jodwasserstoffsäure deren Jodwasserstoffdampfdruck auf den Wert bringen, welchen eine 6,0fach normale Jodwasserstoffsäure besitzt. Den Dampfdruck-Unterschied 6fach und 6,5facher normaler Jodwasserstoffsäure kann man auf Grund einer Gesetzmäßigkeit schätzen, deren Kenntnis wir Dolezalek verdanken.

Bezeichnen wir mit p den Dampfdruck und mit x die Mole gelöster Substanz, die auf ein Mol Wasser kommen, so ist danach

$$\log p = a \log x + b$$

Formen wir dies nun zu

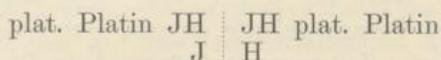
$$\log \frac{p}{p'} = a \log \frac{x}{x'}$$

und setzen wir für x und x' die der 6fach und der 6,5fach normalen Jodwasserstoffsäure zukommenden Werte, für p den gefundenen Dampfdruck der reinen 6,5fach normalen Jodwasserstoffsäure und für a den aus sonstigen Messungen abzuleitenden Wert von 4,2, so ergibt sich für p' ein Wert, der nur um 30% kleiner als der Wert für p ist. Zur bequemen Übersicht sei eine Tabelle der Prozentgehalte, spezif. Gewichte und Normalitäten konzentrierter Jodwasserstoffsäuren beigefügt. Die Prozentgehalte und spezif. Gewichte sind aus der zweiten Auflage der Landolt-Börnstein'schen Tabellen entnommen, die Normalitäten habe ich danach berechnet. In der vierten Kolumne sind eine Anzahl Werte für die Mole Jodwasserstoff, die auf ein Mol Wasser kommen, hinzugefügt.

Spezif. Gewicht, Proz. und Normalität der Jod-Wasserstoffsäure

Proz.	Spez. Gew.	Norm.	Mole J.H pro Mol H ₂ O	Dampfdrucke in mm Hg.
53	1,615	6,63		
52	1,597	6,44	0,1513	0,10
51	1,579	6,24		
50	1,561	6,05	0,1395	
49	1,543	5,86		
48	1,525	5,67		
47	1,508	5,495	0,1238	
46	1,499	5,32		
45	1,475	5,145		
44	1,459	4,98	0,1095	0,0275
43	1,444	4,81		
42	1,429	4,65	0,1010	
41	1,414	4,49		
40	1,400	4,34	0,093	
39	1,386	4,19		
38	1,372	4,04	0,0855	
37	1,359	3,9		
36	1,346	3,76		
35	1,333	3,62	0,07483	
34,4	1,325	3,53	0,07305	0,0046
34	1,320	3,48		

Eine Dampfdruckänderung des Jodwasserstoffdampfes um 30 % ändert in der Kombination



wenn sie allein auf der einen Seite erfolgt, die elektromotorische Kraft um den Wert einer Konzentrationskette, deren beide Elektroden aus Wasserstoff vom gleichen Druck bestehen, während der Elektrolyt auf der einen Seite Jodwasserstoff vom Dampfdruck 100 und auf der einen Seite 70 ist. Die Kraft einer solchen Konzentrationskette aber berechnet sich für unsere Versuchstemperatur von 43,7° C. oder 316,7° abs. zu 0,0097 Volt. Dieser Wert ist nicht so klein, daß wir ihn für unsere Betrachtungen ganz außer Ansatz zu lassen vermögen. Aber es

ist offenbar, daß es sich nur um einen Maximalwert handelt und der wirkliche Wert muß kleiner sein. Ist die Jod-Konzentration aber nur $\frac{1}{2}$ so groß als hier angenommen, so kann vollends die durch die Dampfdruckänderung bedingte Ungenauigkeit sicher nur wenige Millivolt betragen.

Um die geschilderte Schwierigkeit zu vermeiden, welche mit der Auffangung des Jod und Jodwasserstoffdampfes in verdünntem Alkali verknüpft ist, habe ich bei den andern untersuchten Säurekonzentrationen ähnlich wie Bodenstein und Geiger bei ihren Versuchen über die Dampfdrucke bromhaltiger Bromwasserstoffsäuren die Vorlage mit 10%iger Jodkaliumlösung beschickt.

Diese Lösung hält nicht nur den Joddampf vollkommen zurück, wie der Umstand beweist, daß eine zweite dahinter angeordnete mit stärkehaltiger Jodkaliumlösung beschickte Vorlage während der ganzen Versuchszeit farblos blieb, sondern sie absorbiert auch den Jodwasserstoffdampf vollkommen.

Titriert man den Inhalt der Vorlage zunächst mit Thiosulfat und nach Entfärbung mit Natronlauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator in der Kälte, so läßt sich der Jodwasserstoffgehalt gut ermitteln. Von der vollkommenen Absorption des Jodwasserstoffdampfes in der ersten Vorlage habe ich mich dadurch überzeugt, daß ich in die zweite dahinter gebrachte Vorlage durch einen Tropfen $\frac{1}{100}$ Alkali unter Zugabe von Phenolphthalein gefärbtes Wasser brachte, welches sich nicht entfärbte, wenn 20 Liter Gas durch die Vorlagen ging. Über die Verlässlichkeit der acidimetrischen Jodwasserstoffbestimmungen nach vorangehender Bestimmung des Jodes mit Thiosulfat habe ich besondere Bestimmungen ausgeführt.

Ich habe mich zunächst überzeugt, daß die Jodkaliumlösung selbst vollkommen neutral war, indem ich feststellte, daß 100 cc. derselben nach Zusatz von Phenolphthalein durch einen Tropfen $\frac{1}{100}$ Alkali gerötet wurden. Denselben Versuch habe ich mit gleichem Erfolge ausgeführt, indem ich 20 cc. der verwendeten Thiosulfatlösung nach Zusatz von Phenolphthalein durch einen Tropfen $\frac{1}{100}$ Alkali rötete. Ich habe ferner zu 100 cc. 10 % Jodkaliumlösung 20 cc. $\frac{1}{100}$ Thiosulfatlösung gegeben, Stärkelösung und einige Tropfen Phenolphthalein und

ferner 10 cc. $\frac{1}{100}$ normaler Salzsäure hinzugefügt und dann mit $\frac{1}{100}$ Natronlauge kalt zurücktitriert. Es wurden 10 cc. $\frac{1}{100}$ normaler Natronlauge zur Neutralisation verbraucht. Diesen Versuch habe ich mit der Abänderung wiederholt, daß ich beim Zurückmessen der $\frac{1}{100}$ Salzsäure einen Überschuß der $\frac{1}{100}$ Natronlauge anwendete und diesen mit $\frac{1}{100}$ Salzsäure kalt zurücktitrierte. Die Übereinstimmung war auch jetzt eine vollkommene. Aber es sei besonders betont, daß diese Übereinstimmung nur erzielt wurde, wenn alles verwendete Wasser zuvor durch Kochen sorgfältig von Kohlensäure befreit und in kohlensäurefreiem Zustande erkaltet wurde.

Jedes Operieren mit solchen Lösungen an der offenen Luft muß außerordentlich rasch geschehen. Die Kohlensäure-Aufnahme kalter wässriger, kohlensäurefreier Lösungen aus der atmosphärischen Luft, kann man recht gut verfolgen, wenn man einige Tropfen Phenolphthalein und einen Tropfen $\frac{1}{100}$ normaler Natronlauge zufügt. Es bedarf dann in einer offenen Porzellanschale, in der sich etwa 100 cc. solcher Lösung befinden, 3—5 Minuten, um die Färbung verschwinden zu sehen, wenn man die Lösung nicht durchrührt. Beim Rühren geht die Entfärbung noch rascher.

Es mag überraschend erscheinen, daß sich bei der zuletzt beschriebenen Arbeitsweise die Störungen durch Kohlensäure nicht zeigten, welche bei der Verwendung von verdünnter Natronlauge in der Vorlage nicht zu beseitigen waren. Aber man wird sich bei näherer Betrachtung nicht wundern dürfen, daß alkalische Lösungen bei der Überführung aus der Vorlage in die Titrierschale merkliche Mengen Kohlensäure aus der Luft aufnehmen, während neutrale und schwachsaure Lösungen bei raschem Verfahren dies nicht tun. Ist aber die Kohlensäure einmal von der Lösung aufgenommen, so ist ihre Beseitigung während der Titration durch Kochen verhältnismäßig schwer mit Genauigkeit zu bewirken.

Die Ausnutzung der geschilderten Erfahrungen ist mir bei der Bestimmung des Jodwasserstoffdampfdruckes der verdünntesten der drei Säuren, die ich untersucht habe, vollständig möglich gewesen.

Die dabei gefundenen Werte besitzen deshalb die größte Verlässlichkeit.

Bei den Versuchen mit einer mittleren Jodwasserstoff-Konzentration habe ich noch Wasser benutzt, welches nicht lange genug ausgekocht war und deswegen nach dem Erkalten noch Spuren von Kohlensäure enthielt. Um deren Einfluß auf das Resultat zu beseitigen, habe ich eine Korrektur angebracht, indem ich in einer Reihe besonderer Versuche den Verbrauch an $\frac{1}{100}$ Alkali ermittelte, den die Volumeneinheit dieses Wassers zur Rötung des zugesetzten Phenolphthalein erforderte. Diese Korrektur ist bei den Versuchen angegeben.

Es bleibt nur noch übrig zu erwähnen, daß die Phenolphthalein-Lösung aus reinem Phenolphthalein und 96 % Alkohol bereitet wurde und daß sie sich völlig neutral erwies, indem größere Mengen davon nach dem Versetzen mit Wasser mit einem Tropfen Alkali gerötet und mit einem Tropfen $\frac{1}{100}$ Säure wieder entfärbt werden konnten.

§ 11. Darstellung bezw. Reinigung der benutzten Stoffe.

Zu den Versuchen wurde zum Teil nach Bodensteins Vorschrift aus Jod und Wasserstoff über Platin bereitete, zum Teil käufliche Jodwasserstoffsäure benutzt.

Die Reinheit des käuflichen Produktes erwies sich als unzulänglich. Die Säure entfärbte sich freiwillig wieder, wenn sie durch Zusatz kleiner Mengen von Jod gefärbt worden war, und hinterließ beim Abdampfen einen Rückstand. Indessen war es leicht, sie durch Destillation im Wasserstoffstrom zu reinigen.

Schwierig zeigte sich das Auftreten von Spuren Jod im Destillat bei der einfachen Destillation im Wasserstoffstrom zu vermeiden, obwohl der Wasserstoff zur Entfernung aller Verunreinigungen durch Permanganatlösung gewaschen und dann vor dem Eintritt in das Destillationsgefäß zur Entfernung allen Sauerstoffs über schwach glühenden Palladiumdraht geführt wurde.

Die Destillate besaßen infolgedessen meist die Farbe hellen Weines. Durch Zugabe von Kupfer-Drehspänen in das Destillationsgefäß läßt sich vollständige Entfärbung erreichen.